



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102227451 A

(43) 申请公布日 2011. 10. 26

---

(21) 申请号 200980147281. 0 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2009. 11. 18 C08F 10/02 (2006. 01)  
(30) 优先权数据 C08F 4/24 (2006. 01)  
08020615. 4 2008. 11. 27 EP C08F 4/02 (2006. 01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日  
2011. 05. 26  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/EP2009/008183 2009. 11. 18  
(87) PCT申请的公布数据  
W02010/060555 EN 2010. 06. 03  
(71) 申请人 巴塞尔聚烯烃股份有限公司  
地址 德国韦塞尔宁  
(72) 发明人 S. 米汉 L. 克林 H. 福格特  
D. 利尔格 H-F. 恩德勒  
H-J. 尼茨 L. 卢克索瓦  
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公  
司 72001  
代理人 李连涛 李连涛

权利要求书 1 页 说明书 5 页

---

(54) 发明名称

超高分子量聚乙烯的制备和所制备的具有改进交联能力的超高分子量聚乙烯

(57) 摘要

本发明涉及在担载于铝硅酸盐载体材料上的铬催化剂存在下通过在悬浮液或气相中的聚合反应来制备超高分子量聚乙烯的方法。该铬催化剂已经经受氟化处理和该聚合反应是在 50 - 100℃ 的温度范围内的低温条件下进行的。本发明还涉及由该方法制备的和具有在 0.930 - 0.950g/cm<sup>3</sup> 之间的密度的超高分子量聚乙烯。

1. 在担载于铝硅酸盐载体材料上的铬催化剂存在下通过在悬浮液或在气相中的聚合反应来制备超高分子量聚乙烯的方法,其中该铬催化剂已经经受氟化处理和其中该聚合反应是在 50 — 100°C 的温度范围内的低温条件下进行的。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所制备的超高分子量聚乙烯是乙烯的均聚物或乙烯与基于共聚物的总重量至多 5wt % 的量的其它共聚单体的共聚物,该共聚用单体是 1-链烯烃,如丙烯、丁烯、己烯、辛烯或这些的混合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中该铬催化剂担载于具有 20 — 40% 的 Al 含量的铝硅酸盐的球形载体材料上,作为 wt% 计算,和其中该铬催化剂和该载体材料在无水的氧气流中在 400 — 600°C 的温度下热活化。

4. 根据权利要求 1 到 3 中任何一项的方法,其中该氟化处理是通过用于掺杂担载的铬催化剂的合适氟化剂来进行的,该合适氟化剂例如  $\text{ClF}_3$ 、 $\text{BrF}_3$ 、 $\text{BrF}_5$ 、六氟硅酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 、四氟硼酸铵  $(\text{NH}_4\text{BF}_4)$ 、六氟铝酸铵  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{NH}_4\text{HF}_2$ 、六氟铂酸铵  $(\text{NH}_4\text{PtF}_6)$ 、六氟钛酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 、六氟锆酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ , 优选通过六氟硅酸铵。

5. 根据权利要求 1 到 4 中任何一项的方法,其中该铝硅酸盐载体材料包括以铝硅酸盐材料的总重量为基础计算在 40 — 80wt% 范围内,优选 50 — 70wt% 范围内的高的氧化铝含量。

6. 根据权利要求 1 — 5 中任何一项的方法,其中该铝硅酸盐材料是具有 200 — 700  $\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积和在 5 — 300  $\mu\text{m}$  范围内、优选 5 — 150  $\mu\text{m}$  范围内的平均粒径的细粒度多孔材料。

7. 根据权利要求 1 到 6 中任何一项的方法,其中该铬催化剂另外包括作为改性成分的锆和其中该铬含量是 0.01 — 5 wt%, 优选 0.1 — 2wt%, 特别优选 0.2 — 1 wt%, 和该锆含量是 0.01 — 10 wt%, 优选 0.1 — 7 wt%, 特别优选 0.5 — 3 wt%, 作为各自元素的质量相对于也包括该铝硅酸盐载体材料的成品催化剂的总质量之比来计算。

8. 根据权利要求 1 到 7 中任何一项的方法所制备的超高分子量聚乙烯,其具有 300  $\mu\text{m}$ , 优选 600  $\mu\text{m}$  的最低平均粒度,和在 0.930 — 0.950  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 优选 0.938 — 0.945  $\text{g}/\text{cm}^3$  范围内的密度。

9. 根据权利要求 8 的超高分子量聚乙烯,其中该聚乙烯包括至少 0.2 个乙烯基 /1000 个 C 原子的量的乙烯基。

## 超高分子量聚乙烯的制备和所制备的具有改进交联能力的 超高分子量聚乙烯

[0001] 超高分子量聚乙烯是主要含有乙烯单元的线性聚合物的通用名称,其中该聚合物具有约  $1 - 1.5 \cdot 10^6$  g/mol 或甚至更高的分子量。此类聚合物对于它们的高冲击强度、它们的高耐磨性和对于那些使得它们优异的用于此类应用中的一般性能而言是现有技术中众所周知的,为比较低分子量聚乙烯是不太适合的,因为它的较差机械性能。尤其,超高分子量聚乙烯可用于制造齿轮,轴承,导轨,和在传送机和其它类似制品中的滑动床。

[0002] 超高分子量聚乙烯已描述在 US PS 3, 882, 096 中。现有技术参考文献描述了混合的铬/钛催化剂以及在该催化剂存在下在常规的聚合反应条件下聚合物的制备。由该参考文献描述的聚合物具有至多  $3 \cdot 10^6$  g/mol 的分子量。

[0003] W098/20054 描述了气相流化床聚合方法以及在担载于热活化硅石载体材料上的二茂铬催化剂存在下超高分子量聚乙烯的制备方法。根据该聚合反应制备的聚乙烯具有在  $0,929 - 0,936$  g/cm<sup>3</sup> 范围内的密度和  $0.7 - 1$  mm 的平均粒度。

[0004] 几篇其它出版物如 EP-A-0 645 403 描述在齐格勒催化剂存在下制备的超高分子量聚乙烯。由此制备的聚合物具有约  $200 \mu\text{m}$  或更低的平均粒度以及  $350 - 460$  g/l 的堆积密度。

[0005] 迄今为止,对于制备具有高达  $0,945$  g/cm<sup>3</sup> 或甚至更高的高密度和与该密度相结合的  $0.8$  mm 或甚至更高的平均粒度并且除此以外还因为足够量的乙烯基的存在而具有产生交联的能力的超高分子量聚乙烯来说仍然是严重的技术问题。

[0006] 这一技术问题现在令人惊奇地通过,在担载于铝硅酸盐载体材料上的铬催化剂存在下,在悬浮液或在气相中的聚合反应所进行的超高分子量聚乙烯的制备方法来得到解决,该铬催化剂已经经受氟化处理和该聚合反应是在  $50 - 100^\circ\text{C}$  的温度范围内的低温条件下进行的。

[0007] 令人吃惊地现在已发现,通过在菲利普(Phillips)型的氟改性铬催化剂的存在下的悬浮聚合反应,有可能制备超高分子量聚乙烯,其在密度、平均粒度和产生交联的能力方面的性能谱(property profile)理想地适合于解决前面所列的技术问题。已经发现,通过使用氟改性的铬催化剂,有可能制备由于在聚合过程中由催化剂产生的许多乙烯基端基而具有良好交联能力的超高分子量聚乙烯。

[0008] 另外,另一个重要的改进可以在所制备的低于  $100 \mu\text{m}$  的聚乙烯的较低的细颗粒含量中看出。该聚合物具有另外低于  $1$  ppm 的低氯含量和,因此,不需要任何硬脂酸盐添加剂来用于该聚合物的稳定化。根据本发明制备的聚合物具有更高的抗冲击性和更高的劲度/抗冲击性平衡。

[0009] 与在齐格勒催化剂存在下制备的超高分子量聚乙烯的在  $100 - 约 200 \mu\text{m}$  范围内的平均粒度相比,对于本发明而言,由于  $800 \mu\text{m}$  的更大平均粒度,更容易的粉末处理是可能的。如果与在齐格勒催化剂存在下的聚合反应所得到的产品(该产品某种程度上具有较低的密度)相比,更好的进一步可加工性归因于更宽的分子量分布和更高的劲度。

[0010] 这是特别令人惊奇的,因为在这些性能之间的相互关系常常是相反的,即如果劲

度和密度提高,进一步可加工性会下降。在氟改性铬催化剂存在下制备的超高分子量聚乙烯的这些不寻常性能能够特别有利地用于生产齿轮,轴承,导轨,和在传送机和其它类似制品中的滑动床。

[0011] 根据本发明制备的超高分子量聚乙烯材料是乙烯的均聚物或乙烯与至多 5wt%(基于共聚物的总重量)的其它共聚用单体(其是 1-链烯烃,如丙烯,丁烯,己烯,辛烯等)的共聚物。特别优选的是乙烯的高密度均聚物(HDPE),以及使用丁烯和/或己烯作为共聚用单体的高密度乙烯共聚物。

[0012] 本发明的超高分子量聚乙烯是通过使用氟改性的铬催化剂来制备的。为此目的,已知的现有技术的催化剂是氟改性的或利用合适的氟化剂进行氟化处理。包括硅胶或改性硅胶作为载体材料和铬作为催化活性组分的普通含铬的聚合催化剂在现有技术中长期以来已知为在密度聚乙烯的制备中的菲利普催化剂。菲利普催化剂一般在聚合反应之前在高温下被活化,以便稳定在催化剂表面上的呈现铬(VI)物质(species)的形式的铬。这一物质是通过添加乙烯或还原剂来还原的,以便产生催化活性的铬物质。

[0013] 在本发明的意义上特别合适的催化剂是担载于铝硅酸盐载体材料上的空气活化的铬催化剂,它们通过使用合适的无机氟化剂来改性。具有 20—40%(作为 wt% 来计算)的较高 Al 含量的以铝硅酸盐为基础的球形载体材料是特别合适的。这些载体材料然后承载合适的铬化合物,然后在无水的氧气流中在 400—600°C 的温度下热活化。

[0014] 合适催化剂的制备典型地描述在例如 DE 25 40 279 中,和这里氟化处理所需要的氟化物掺杂可以—如果需要的话—在催化剂前体的制备中,即在浸渍步骤中,或在活化步骤中的活化剂中,例如通过载体用氟化剂和所需铬化合物的溶液的共同浸渍,或通过热空气活化过程中在气流中添加氟化剂,来进行。

[0015] 用于掺杂担载的铬催化剂的合适氟化剂是下列氟化剂中的任何一种,如  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ , 六氟硅酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , 四氟硼酸铵  $(\text{NH}_4\text{BF}_4)$ , 六氟铝酸铵  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , 六氟铂酸铵  $(\text{NH}_4\text{PtF}_6)$ , 六氟钛酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ , 六氟锆酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ , 等等。特别优选的是用六氟硅酸铵掺杂的担载铬催化剂。

[0016] 所使用的聚合方法是现有技术用氟改性铬催化剂来制备根据本发明所能够采用的聚烯烃的那些方法,这些方法的例子是在搅拌容器或环管反应器中的悬浮聚合反应或干燥相聚合反应,利用搅拌的气相聚合反应,在流化床中的气相聚合反应,其中悬浮聚合反应是优选的。这些方法可以在单个反应器系统中或在反应器级联系统中进行。

[0017] 通过使用担载于铝硅酸盐载体材料上的氟掺杂的铬催化剂,根据本发明制备的超高分子量聚乙烯均聚物或共聚物的最低平均粒度是 300  $\mu\text{m}$ , 优选 600  $\mu\text{m}$ , 而它的密度是在 0.930—0.950  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 优选 0.938—0.945  $\text{g}/\text{cm}^3$  范围内。

[0018] 用于本发明的超高分子量聚乙烯的制备中的铬催化剂的主要组分是铝硅酸盐载体材料。此类铝硅酸盐载体材料包括基于铝硅酸盐材料的总重量在 40—80wt% 范围内的高的氧化铝含量。优选 50—70wt%。氧化铝的高含量有利地支持氟改性铬催化剂的催化活性。

[0019] 适合于本发明的铝硅酸盐材料优选是具有 200—700 $\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积的多孔材料。细粒度载体材料的平均粒径是 5—300  $\mu\text{m}$ , 优选 5—150  $\mu\text{m}$ 。适合于本发明的铝硅酸盐载体材料是可商购的并且它的制备和性能已描述在例如 DE-A 32 44 032 中。

[0020] 在超高分子量聚乙烯的制备过程中的另一个优点可以是归因于作为在铬催化剂内的改性成分的锆的额外存在。本实施方案的催化剂的重要方面因此是, 铬含量是 0.01 — 5 wt%, 优选 0.1 — 2wt%, 特别优选 0.2 — 1 wt%, 和锆含量是 0.01 — 10 wt%, 优选 0.1 — 7 wt%, 特别优选 0.5 — 3 wt%。铬和锆含量在这一情况下是各自元素的质量与也包括铝硅酸盐载体材料的成品催化剂的总质量的比率。

[0021] 该锆优选沉积在载体材料的表面上, 据此在这里的术语“表面”同时指外表面和尤其在铝硅酸盐载体材料的孔隙中的内表面。在本发明的附加实施方案中, 锆也能够作为铝硅酸盐载体材料的成分被引入到载体材料的基质中。如果该锆沉积在载体材料的表面上, 则它是作为锆化合物、优选无机锆化合物的溶液或悬浮液供应到该载体中。

[0022] 本发明参考下面的工作实施例更详细地描述, 其中本发明的范围绝对不限于举例说明的特殊情形。

[0023] 实施例 1.1 和 1.2 (包括 Cr 的催化剂的制备)

在双锥形干燥器中加入 1,5 kg 的具有 59wt% 的氧化铝含量、1,05 ml/g 的孔隙容积 (根据 W.B. Innes, Analytical Chemistry, Vol. 28, 332 页 (1956) 所测量) 和 503 m<sup>2</sup>/g 的比表面积 (根据在 Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, pages 309 ff (1938) 中公开的 BET - 方法所测量) 和 93 μm 的平均粒度 (由 Beckmann Counter 测量) 的商购铝硅酸盐® Siral 40 HPV (Sasol), 与 1,4 L 的由 137 g Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 在甲醇中形成的溶液在干燥器内进行混合, 然后在其中混合 60 分钟的时间。

[0024] 含有铬的铝硅酸盐材料然后在真空中在 90°C 下经过 5 小时的时间进行干燥, 之后用氮气覆盖。150 g 的所干燥材料与六氟硅酸铵 (ASF) 按照下列表 1 中描述的量进行混合, 之后在流化床石英活化剂中经过 2 小时的时间在也于表 1 中列出的温度下进行热活化。此后它在干氮气存在下被冷却。

[0025] 所得到的含铬和氟化的催化剂具有 1.2wt% 的铬含量, 从元素分析测得。此类催化剂直接用于在下面所述的各自聚合实施例中的聚合反应。

[0026] 实施例 1.3 (包括 Cr 和 Zr 的催化剂的制备)

在双锥形干燥器中加入 1,5 kg 的与实施例 1.1 中相同的载体材料 Siral® 40 HPV。随后, 添加 137 g Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 在 1,4 L 正丙醇中的溶液。然后添加 107,7 g 丙醇 Zr(IV) (在正丙醇中 70% 溶液)。该溶液慢慢转移到双锥形干燥器中, 然后该体系用 0,2 L 的正丙醇冲洗。该悬浮液被混合 1 小时, 随后在真空中在 120°C 的夹套温度下经过 8 小时的时间进行干燥, 然后用干燥氮气覆盖。

[0027] 剩下的步骤与在实施例 1 中相同。所得到的含铬和锆且氟化的催化剂具有 1.2wt% 的铬含量和 2wt% 的锆含量, 两者从元素分析测得。

[0028] 表 1

实施例 No	ASF [wt%] <sup>1)</sup>	活化温度 [° C]
1.1	6	510
1.2	5	550
1.3	4	510

<sup>1)</sup> wt% 是以 150 g 的干燥载体材料加上金属化合物 (Cr 或 Cr 加上 Zr) 为基础来计算。

[0029] 实施例 2.1 — 2.5 (聚合反应)

聚合反应是在 40 巴 (= 4 MPa) 的压力下包括 10 L 的总体积的不锈钢高压釜反应器内

进行的。在反应器中添加 4 L 的异丁烷。该反应器具有在下表 2 中指明的温度。通过 480 mg 的分别根据实施例 1.1 到 1.3 中的每一个实施例的催化剂添加到该反应器中,经过对于各实施例在相同的表 2 中给出的聚合反应的时间,以不同的生产能力生产出聚合物。聚合反应条件和所得聚合物的性能在下面的表 2 和 3 中举例说明。

[0030] 表 2 (聚合反应条件)

实施例	实施例的催化剂	温度[°C]	生产能力 [g/g]	聚合反应时间 [小时]
2.1	实施例1.1	70	3300	2
2.2	实施例1.1	80	4200	2
2.3	实施例1.3 (由2 wt%的Zr改性)	70	2000	2
2.4	实施例1.2	80	4500	2
2.5	实施例1.1	75	2500	2
2.6	实施例1.1	80	2100	1

#### 测量方法

以 ISO 1628 为基础测量特性粘度 (i. V.)。在 361, 2 ml 的体积下 20 mg PE 的净重得到 0.05 mg/mL 的浓度。混合物 (每 10 到 20 分钟) 在大约 160°C 下周期性地摆动 (slewed) 以溶解该聚合物。随后根据标准程序进行测量。

[0031] 根据 EN-ISO 11542-2:1998 的双缺口 (double notched) 方法测量 Charpy。

[0032] 根据浮选法测量密度。

[0033] 由红外光谱法在  $907\text{ cm}^{-1}$  的波数下测量乙烯基。通过与利用高敏感度  $\text{C}^{13}$ -NMR 谱测定的参比试样相比较,来校准这些值。另外,考虑样品的厚度来进行矫正。该方法已详细地描述在 Macromol. Chem., Macromol. Symp. 5, 105-133 (1986) 中。

[0034] 根据 ASTM D 6248-98 由 IR 光谱法在  $1378\text{ cm}^{-1}$  的波数下测量甲基。

[0035] 表 3 (聚合物性能)

实施 例	灰分 [ppm]	特性粘度 [cm <sup>3</sup> /g]	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]	平均粒径 [μm]	乙烯基 [1/1000 C-at.]	甲基 [1/1000 C-at.]
2.1	300		0.941		1395	0.36	<1
2.2	240	22.2	0.942		1442	0.42	<1
2.3	500		0.942	186		0.47	<1
2.4	220		0.942			0.46	<1
2.5	400	20.5	0.942	210	1463	0.45	<1
2.6	480		0.945		796	0.50	

#### 实施例 3 (对比)

为了对比目的,商购的超高分子量聚乙烯® GUR 4142 (Ticona GmbH, Germany) 按照与根据以上实施例 2.1 - 2.5 所生产的聚合物相同的方法进行测试。结果列于下列表 4 中:

表 4

实施例	灰分 [ppm]	i. V. [cm <sup>3</sup> /g]	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]	平均粒度 [μm]	乙烯基 [1/1000 C-at.]
3	140	19.1	0.929	192	190	0.02

借助于工作实施例可以清楚地看出,根据本发明的聚合物的密度大大高于在齐格勒催化剂存在下制备的对比材料 GUR 的密度,并且根据本发明的聚合物具有大得多的粒度和包

括更多乙烯基。